

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP 9007 0407 S
Your Ref.: FA 150521EP

PUBLICATION NUMBER : 10212367
PUBLICATION DATE : 11-08-98

APPLICATION DATE : 28-01-97
APPLICATION NUMBER : 09027336

APPLICANT : OJI YUKA SYNTHETIC PAPER CO LTD;

INVENTOR : KIMURA KAZUYUKI;

INT.CL. : C08J 9/00 B29C 55/12 C08K 3/26 C08K 9/04 C08L 23/02 // C08J 5/18 B29K 23:00
B29K105:04

TITLE : STRETCHED RESIN FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a white, opaque, stretched resin film which is excellent in capability for fixing ink and is suitable for an ink jet printing paper excellent in ink drying and for a glue label paper excellent in the initial adhesiveness and driability of a water-base adhesive.

SOLUTION: A film based on a resin compsn. comprising 30-80wt.% crystalline polyolefin resin and 70-20wt.% calcium carbonate particles having an average particle size of 0.3-2 μ m is stretched at a temp. lower than the m.p. of the resin to give the objective stretched film. The calcium carbonate particles used are prepd. by subjecting 100 pts.wt. calcium carbonate particles to wet grinding in the presence of 0.05-2 pts.wt. dispersant comprising a copolymer formed from 10-95mol% amine salt selected from among diallylamine salts and alkylamine salts and 90-5mol% either acrylamide or methacrylamide, treating the grinding product with 0.5-10 pts.wt. sulfonate selected from among sulfonates, alkylsulfonates, and alkylbenzenesulfonates of a monohydric alcohol-alkylene oxide adduct in a water-base medium, and drying the treated product.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212367

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C 0 8 J 9/00

CES

C 0 8 J 9/00

CESA

B 2 9 C 55/12

B 2 9 C 55/12

C 0 8 K 3/26

C 0 8 K 3/26

9/04

9/04

C 0 8 L 23/02

C 0 8 L 23/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-27336

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月28日

(71) 出願人 000122313

王子油化合成紙株式会社

東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地

(72) 発明者 山中 昌月

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田23番地 王

子油化合成紙株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 木村 和幸

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田23番地 王

子油化合成紙株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 弁理士 武井 英夫

(54) 【発明の名称】 延伸樹脂フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 インク定着能に優れ、かつインク乾燥性の優れたインクジェットプリンター用紙や、水性接着剤の初期接着性や乾燥性に優れたグルーラベル用紙に適した白色不透明な延伸樹脂フィルム。

【解決手段】 (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、(B) 炭酸カルシウム粒子100重量部を、アミン塩10～95モル%とアクリルアミド及びメタクリルアミドより選ばれたアミド90～5モル%との共重合体よりなる分散剤0.05～2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、更にこの粉碎物を一価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩及びアルキルベンゼンスルホン酸塩より選ばれたスルホン酸塩の0.5～10重量部で水性媒体中で処理し、次いで乾燥した平均粒径が0.3～2 μ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%、を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、(B) 炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアルキルアミン塩及びアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10～95モル%とアクリルアミド及びメタクリルアミドより選ばれたアミド90～5モル%との共重合体よりなる分散剤0.05～2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、更にこの粉碎物を一価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩及びアルキルベンゼンスルホン酸塩より選ばれたスルホン酸塩の0.5～10重量部で水性媒体中で処理し、次いで乾燥した平均粒径が0.3～2 μ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%、を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、上記成分(A)の結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度で延伸して得られる延伸樹脂フィルム。

【請求項2】 成分(B)の炭酸カルシウム10重量部をイオン交換水100重量部中に分散させた状態での分散液のイオン伝導度が、200 μ S以上を示すものである請求項1記載の延伸樹脂フィルム。

【請求項3】 延伸樹脂フィルムが、次式で示される空孔率が10～50%のものである請求項1記載の延伸樹脂フィルム。

【数1】

$$\text{空孔率 (\%)} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad \cdots \cdots (1)$$

ρ_0 : 延伸前の樹脂フィルムの密度

ρ : 延伸後の樹脂フィルムの密度

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性接着剤の初期接着性及び乾燥性に優れ、かつ水性インク及びインクジェットインク等の乾燥性にも優れた白色不透明なポリオレフィン系樹脂延伸フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 平均粒径0.8～4 μ mの炭酸カルシウム粉末を含有するポリプロピレン、高密度ポリエチレン等の結晶性ポリオレフィン樹脂組成物を基材とする延伸フィルムよりなる合成紙は知られており(特公昭60-36173号公報、特公平1-56091号公報)、市販品としても王子油化合成紙(株)よりユポFPG、ユポKPG、ユポSGS等の商品名で、又、フランスのアルジョペックス社よりPolyart-IIの商品名で市販されている。

【0003】 かかる合成紙に使用されている炭酸カルシウム粉末としては、乾式粉碎後の平均粒径1～10 μ mの重質炭酸カルシウム、合成法により得られた粒径0.03～0.2 μ mのコロイダル炭酸カルシウム、乾式粉

砕後の重質炭酸カルシウム粉末表面を脂肪酸金属塩等で処理したもの、アニオン系ポリマー分散剤を用いて水性媒体中に分散し、湿式粉碎した後、乾燥して得た分散剤付着炭酸カルシウム粒子等が用いられている。

【0004】 乾式粉碎して得た重質炭酸カルシウム粒子はその平均粒径が1 μ m以上と大きく、そのためフィルムの延伸により重質炭酸カルシウム粒子を核として発生した空孔(ボイド)、および表面亀裂が大きく、インクジェットインクが亀裂に沿って浸透してインクのニジミが生じ、得られる画像が不鮮明となるので、インクジェット用紙には使用出来ない。更に、脂肪酸金属塩等を用いて乾式粉碎中に表面処理したものは、結晶性ポリオレフィンに配合した場合には炭酸カルシウム粒子の分散性の向上はあるものの、インクジェットインクの定着能に乏しい。

【0005】 また、アニオン系の分散剤を用いて水性媒体中に分散した炭酸カルシウムを粉碎処理し、乾燥して得たものは1次粒子への解砕が困難であり、2次凝集が多く、延伸工程での延伸切れや、2次凝集による表面突起が多くなり印刷性が悪くなる等の欠点があった。更に、軽質炭酸カルシウムは平均粒径が0.2 μ m以下と小さい為、ポリオレフィン樹脂へ配合した場合分散不良に依る2次凝集が多くなり、前記アニオン系分散剤に依る表面処理炭酸カルシウムを用いた場合と同様の欠点を有していた(特公平6-55549号公報、同5-51900号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、インクのニジミが無くインク定着能に優れ、かつインク乾燥性の優れたインクジェットプリンター用紙や、水性接着剤の初期接着性及び乾燥性に優れたグルーラベル用紙に適した白色不透明な延伸樹脂フィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、(B) 炭酸カルシウム粒子100重量部を、ジアルキルアミン塩及びアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩10～95モル%とアクリルアミド及びメタクリルアミドより選ばれたアミド90～5モル%との共重合体よりなる分散剤0.05～2重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、更にこの粉碎物を一価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩及びアルキルベンゼンスルホン酸塩より選ばれたスルホン酸塩0.5～10重量部で水性媒体中で処理し、次いで乾燥した平均粒径が0.3～2 μ mの炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを、上記成分(A)の結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度で延伸して得られる延伸樹脂フィルムを提供するものである。

【0008】

【作用】炭酸カルシウムの平均粒径を $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ に調製し、かつ湿式粉碎中に於いてこの粒子にアミノ基を付加させ、更にその表面に帯電防止性を有するスルホン酸塩類で処理した炭酸カルシウム粒子をポリオレフィンに配合し、これを延伸することによって、親水性を持った微細な(B)成分の炭酸カルシウムが得られた延伸フィルム

【0009】

【発明の実施の形態】

(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂

白色不透明な延伸樹脂フィルムの基材樹脂となる結晶性ポリオレフィンとしては、結晶化度が $10 \sim 75\%$ 、好ましくは $20 \sim 75\%$ のものであって、炭素数が $2 \sim 8$ の α -オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルペンテン-1等の単独重合体、或いはこれら α -オレフィンの二種以上の共重合体が挙げられる。

【0010】共重合体は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。具体的には、密度が $0.890 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ 、メルトフローレート(190°C 、 2.16 kg 加重)が $1 \sim 10 \text{ g/10分}$ の分岐ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、メルトフローレート(230°C 、 2.16 kg 加重)が $0.2 \sim 8 \text{ g/10分}$ のプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・4-メチルペンテン-1共重合体、プロピレン・3-メチルペンテン-1共重合体、ポリブテン-1、ポリ(4-メチルペンテン-1)、プロピレン・エチレン・3-メチルペンテン-1共重合体等が挙げられる。これらの中でもプロピレン単独重合体、密度が $0.950 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ の高密度ポリエチレンが安価で、結晶化度が高いので好ましい。

【0011】(B) 湿式粉碎表面処理炭酸カルシウム粒子

(B)成分の湿式粉碎表面処理炭酸カルシウム粒子は、粒径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ と比較的大きい重質炭酸カルシウム粒子 100 重量部を、ジアルルアミン塩及びアルキルアミン塩より選ばれたアミン塩 $10 \sim 95$ モル%とアクリルアミド及びメタクリルアミドより選ばれたアミド $90 \sim 5$ モル%との共重合体よりなる分散剤 $0.05 \sim 2$ 重量部の存在下、水性媒体中で湿式粉碎し、次いで乾燥して得られた炭酸カルシウム 100 重量部を更に帯電防止性能を有する、一価アルコールのアルキレンオキサイ

ド付加物のスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩及びアルキルベンゼンスルホン酸塩より選ばれたスルホン酸塩 $0.5 \sim 10$ 重量部で、水性媒体中で処理し、次いで乾燥して得た、平均粒径が $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウムである。

【0012】原料の炭酸カルシウムとしては、乾式粉碎により得た重質炭酸カルシウム粒子、分級、篩い分けされた炭酸カルシウム粒子等が使用される。この炭酸カルシウム粒子を水性媒体中に分散させる。本発明で分散剤として用いる水溶性カチオン系共重合体は、ジアルルアミン塩及びアルキルアリルアミン塩より選ばれたアミン塩(a) $10 \sim 95$ モル%、好ましくは $50 \sim 80$ モル%と、アクリルアミド及びメタクリルアミドより選ばれたアミド(b) $90 \sim 5$ モル%、好ましくは $50 \sim 20$ モル%との共重合体である。

【0013】分散剤を構成するアルキルアリルアミン塩としては、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、好ましくは炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基を有するものが挙げられる。又、ジアルルアミン及びアルキルアリルアミン塩としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等の無機ないし有機酸によりアミノ基の部位が塩になっているものである。この分散剤としての水溶性カチオン系共重合体の原料は、アミン塩(a)とアミド(b)の他に、他の共重合成分、例えば、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル等を用いてもよい。該水溶性カチオン性共重合体分散剤の極限粘度は通常 $0.05 \sim 3.00$ 、好ましくは $0.10 \sim 1.80$ 、特に好ましくは $0.15 \sim 0.70$ である。該カチオン性共重合体分散剤は、特開平5-263010号公報に記載の方法により製造することができる。

【0014】上記カチオン性共重合体分散剤の存在下で重質炭酸カルシウムを湿式粉碎する。具体的には、炭酸カルシウム/水性媒体(好ましくは水)との重量比が $70/30 \sim 30/70$ 、好ましくは $60/40 \sim 40/60$ の範囲となるように炭酸カルシウムに水性媒体を加え、ここにカチオン性共重合体分散剤を固形分として、炭酸カルシウム 100 重量部当たり $0.05 \sim 2$ 重量部、好ましくは $0.1 \sim 1$ 重量部添加し、常法により湿式粉碎する。さらに、上記範囲の量となるカチオン性共重合体分散剤を予め溶解してなる水性媒体を準備し、該水性媒体を炭酸カルシウムと混合し、常法により湿式粉碎してもよい。湿式粉碎はバッチ式でも、連続式でもよく、サンドミル、アトライター、ボールミルなどの粉碎装置を使用したミル等を使用するのが好ましい。このように湿式粉碎する事により、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子が得られる。

【0015】次いで湿式粉碎品を乾燥するが、乾燥前

に、分級工程を設けて、350メッシュオンといった粗粉を除くことができる。乾燥は、熱風乾燥、粉噴乾燥など公知の方法により行うことができるが、媒体流動乾燥により行うのが好ましい。媒体流動乾燥とは、乾燥塔内で熱風（80～150℃）により流動化状態にある媒体粒子群（流動層）にスラリー状物質を供給し、供給されたスラリー状物質は、活発に流動化している媒体粒子の表面に膜状に付着しながら流動層内に分散され、熱風による乾燥作用を受けることにより各種物質を乾燥する方法である。

【0016】このような媒体流動乾燥は、例えば、(株)奈良機械製作所製の媒体流動乾燥装置「メディアスラリー ドライヤー」等を用いて容易に行うことができる。この媒体流動乾燥を用いると乾燥と凝集粒子の解砕（1次粒子化の除去）が同時に行われるので好ましい。この方法で得られた湿式粉碎スラリーを媒体流動乾燥すると、粗粉量が極めて少ない炭酸カルシウムが得られる。しかしながら、媒体流動乾燥後、所望の方法で粒子の粉碎と分級とを行うことも有効である。一方、媒体流動乾燥の代わりに、通常の熱風乾燥により湿式粉碎品を乾燥した場合には、得られたケーキを更に所望の方法で粒子の粉碎と分級とを行うのがよい。

【0017】この方法により得られた湿式粉碎品の乾燥ケーキは、潰れ易く、容易に炭酸カルシウム微粒子を得ることができる。従って乾燥ケーキを粉碎する工程をわざわざ設ける必要はない。このようにして得られた炭酸カルシウム微粒子を、更に一価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩及びアルキルベンゼンスルホン酸塩より選ばれたスルホン酸塩で、水性媒体中で処理する。

【0018】前記、一価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のスルホン酸塩は下記の式（1）で示されるスルホン酸塩であり、例えば、ナトリウム・ステアリル・ポリエチレンエーテル・スルホネート、ナトリウム・ブチル・ポリエチレンエーテル・ポリプロピレンエーテル・スルホネート等が挙げられる。

【化1】



【式中、Rは炭素数2～18のアルキル基、炭素数1～10のアルキル基で置換されていても、置換されていなくてもよいアリール基を示す。Aは炭素数2～4のアルキレン基を、Mは、Na、K、Liまたはアンモニウム基を示し、mは2～20の数値を示す。】

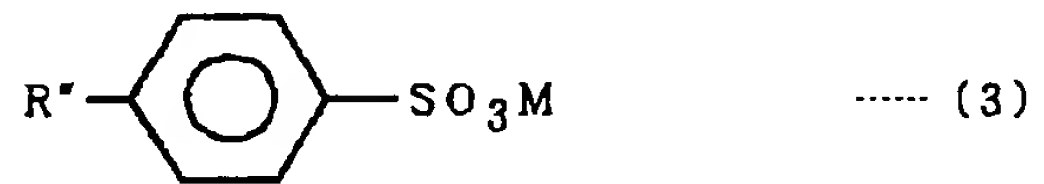
【0019】又、アルキルスルホン酸塩は下記の式（2）で示されるスルホン酸塩であり、例えば、ナトリウム・カプリル・スルホネート、ナトリウム・ステアリル・スルホネート等が挙げられる。



【式中、R'は炭素数6～30のアルキル基を示し、MはNa、K、Liまたはアンモニウム基を示す。】

【0020】更に、アルキルベンゼンスルホン酸塩は下記の式（3）で示されるスルホン酸塩であり、例えば、ナトリウム・ドデシル・ベンゼン・スルホネート、ナトリウム・カプリル・ベンゼン・スルホネート等が挙げられる。

【化3】



【式中、R''は炭素数6～23のアルキル基を示し、MはNa、K、Liまたはアンモニウム基を示す。】

【0021】水性媒体中で処理された上記微粒子炭酸カルシウムは、前記流体流動乾燥処理を行い、粗粉量の少ないスルホン酸塩で表面処理された平均粒径が0.3～2μmの重質炭酸カルシウム粉体を得ることができる。組成：フィルム基材は（A）結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%、好ましくは45～80重量%に

（B）湿式粉碎法により得られた平均粒径0.3～2μm、好ましくは0.5～1μmの炭酸カルシウム粒子70～20重量%、好ましくは55～20重量%を含有する。

【0022】結晶性ポリオレフィン樹脂（A）が30重量%未満、或いは、炭酸カルシウム粒子が70重量%を越えては肉厚が均一なフィルムを製造することが困難となる。又、結晶性ポリオレフィン樹脂が80重量%を越えては、或いは、炭酸カルシウム粒子が20重量%未満ではインクの乾燥性の促進、インクの密着性の向上が期待できない。

【0023】これら、（A）、（B）成分の他に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン6、ナイロン66等のポリオレフィン樹脂（A）の融点よりは高い融点（例えば210～300℃）を有する有機フィラーを5～30重量%、平均粒径1.5μm以下の酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、焼成クレイ、珪藻土、等の顔料を10重量%以下配合してもよい。更に、必要に応じて熱安定剤、紫外線安定剤、オレイン酸等の分散剤、滑剤等を各々、1重量%以下添加してもよい。

【0024】白色不透明延伸フィルム（合成紙）の製造：（A）結晶性ポリオレフィン樹脂30～80重量%と（B）上記炭酸カルシウム粒子70～20重量%を含有する樹脂組成物を基材とする樹脂フィルムを上記成分（A）の結晶性ポリオレフィン樹脂の融点より低い温度（好ましくは3～60℃低い温度）で一軸方向、又は二軸方向に延伸することにより、フィルム表面に微細な亀裂を有し、フィルム内部に微細な空孔（ボイド）を有する微多孔性の延伸フィルムよりなる白色不透明な延伸フィルムが得られる。

【0025】この白色不透明な延伸フィルムは、次式で

示される空孔率が10～50%、密度が0.65～1.20g/cm³、不透明度(JIS P-8138)が80%以上、ベック平滑度(JIS P-8119)が50～5000秒である物性を有する。

【数2】

$$\text{空孔率(\%)} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

ρ_0 : 延伸前の樹脂フィルムの密度

ρ : 延伸後の樹脂フィルムの密度

この白色不透明な延伸フィルムは、単層構造でも、上記延伸フィルムの層を最外層とし、これと他の樹脂フィルムとの積層フィルム構造であってもよい。

【0026】積層フィルムの例としては、例えば、炭酸カルシウム微細粉末を0～40重量%（好ましくは3～33重量%）含有するポリオレフィン樹脂フィルムを、該樹脂の融点より低い温度で一方向に延伸して得られる一軸方向に配向したフィルムの両面に、(A)結晶性ポリオレフィン30～80重量%、前記(B)成分の炭酸カルシウム粒子を70～20重量%含有するポリオレフィン樹脂の熔融フィルムを積層し、次いで前記方向と直角の方向に、この積層フィルムを延伸することにより、紙状層（表・裏）が一軸方向に配向し、微細な空隙を多数有するフィルムであり、基材層が二軸方向に配向した積層構造物の白色不透明な延伸フィルムが得られる。

【0027】白色不透明な延伸フィルム（合成紙）の肉厚は、30～300μm、好ましくは50～250μmである。又、接着剤を用いて貼合することにより肉厚1mm程度のもので得ることができる。延伸倍率は、縦、横方向とも4～10倍が好ましく、延伸温度は樹脂がポリプロピレン単独重合体（融点164～167℃）の場合は120～162℃、高密度ポリエチレン（融点121～134℃）の場合は100～130℃の範囲である。この白色不透明な延伸フィルム（合成紙）は、水性接着剤（グルー）を用いるラベル、インクジェットプリンター用記録紙、各種封筒類、吸水台紙、粘着ラベル、オフセット印刷用紙、グラビア印刷用紙等として有用である。

【0028】

【実施例】以下に示す実施例によって、本発明を具体的に説明する。

【水溶性カチオン性重合体（分散剤）の製造】

<参考例-1>還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌装置及びガス導入管を備えた反応器にジアリルアミン塩酸塩（60%）500部とアクリルアミド（40%）200部を入れ、窒素ガスを流入させながら系内温度を50℃に昇温した。攪拌下で重合開始剤、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド（10%）40部を2時間おきに4回に分けて加えた。同温度

で10時間反応を行って粘稠な淡黄色液状物を得た。これを50g採り、500mlのアセトン中に注ぐと白色の沈殿を生じた。沈殿を濾別し、更に2回、100mlのアセトンで、よく洗浄した後、真空乾燥して白色固体状の水溶性カチオン性分散剤を得た。得られた共重合体のGPCより求めた重量平均分子量は65万であった。

【0029】<参考例-2>還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌装置およびガス導入管を備えた反応器にジアリルアミン塩酸塩（60%）200部とアクリルアミド（40%）40部及び水220部を入れ、窒素ガスを流入させながら系内温度を60℃に昇温した。攪拌下で重合開始剤、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド（10%）40部を2時間おきに4回に分けて加えた。最初の開始剤を加えて1.5時間後から滴下ロートでアクリルアミド（18%）280部を4時間にわたり滴下した。開始剤添加終了後、2時間反応を続け粘稠な淡黄色液状物を得た。これを50g採り、500mlのアセトン中に注ぐと白色の沈殿を生じた。沈殿を濾別し、更に2回、100mlのアセトンで、よく洗浄した後、真空乾燥して白色固体状の水溶性カチオン性共重合体分散剤を得た。得られた共重合体のGPCより求めた重量平均分子量は26万であった。

【0030】〔表面処理重質炭酸カルシウムの製造〕

<製造例-1>平均粒径30μmの粗粒重質炭酸カルシウム（日本セメント社製乾式粉碎品）と水との重量比が40/60となるように配合し、ここに前記参考例1で製造した水溶性カチオン性重合体分散剤を、重質炭酸カルシウム100重量部当たり0.06重量部加え、テール式アトライター型媒体攪拌ミルを用いて直径1.5mmのガラスビーズ、充填率170%、周速10m/秒で湿式粉碎した。次いで、ナトリウム・ステアрил・ポリエチレンエーテル・スルホネートの1重量%水溶液40部を加え攪拌した。次いで、350メッシュのスクリーンを通して分級し、350メッシュを通過したスラリーを（株）奈良機械製作所MSD-200媒体流動乾燥機で乾燥した。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラック〔日機装（株）製〕で測定した平均粒径は1.5μmであった。また、その粉末を純水中に10重量%分散させた液のイオン伝導度は300μSであった。

【0031】<製造例-2>製造例-1に於いて、ナトリウム・ステアрил・ポリエチレンエーテル・スルホネートに変えて、ナトリウム・ドデシル・ベンゼン・スルホネートの1重量%水溶液を用いた他は、同様にして平均粒径1.5μmの炭酸カルシウム粉末を得た。またイオン伝導度は250μSであった。

【0032】<製造例-3>製造例-1に於いて、ナトリウム・ステアрил・ポリエチレンエーテルスルホネートに変えて、東邦化学工業（株）製1重量%のアルキルスルホン酸ソーダ塩水溶液アンテックスSAS（商品名）に変えた他は、同様にして平均粒径1.5μmの炭酸カ

ルシウム粉末を得た。またイオン伝導度は $380\mu\text{S}$ であった。

【0033】＜製造例-4＞前記製造例-1と同様の割合に配合し、アトライター型媒体攪拌ミルの条件の内、直径 1.5mm のガラスビーズを用い攪拌時間を延長した他は製造例1と同様にして湿式粉碎し、スルホン酸塩処理した重質炭酸カルシウムを得た。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒子径は $1.0\mu\text{m}$ であった。またイオン伝導度は $340\mu\text{S}$ であった。

【0034】＜製造例-5＞前記製造例-1と同様の割合に配合し、アトライター型媒体攪拌ミルの条件の内、直径 1.0mm のガラスビーズを用い製造例-4より更に攪拌時間を延長した他は製造例-1と同様にして湿式粉碎し、スルホン酸塩処理した重質炭酸カルシウムを得た。得られた炭酸カルシウムをマイクロトラックで測定した平均粒子径は $0.4\mu\text{m}$ であった。またイオン伝導度は $420\mu\text{S}$ であった。

【0035】＜製造例-6＞平均粒径 $30\mu\text{m}$ の粗粒重質炭酸カルシウム（日本セメント社製乾式粉碎品）と水との重量比が $40/60$ となるように配合し、ここに前記参考例-2で製造した水溶性カチオン性共重合体分散剤を、重質炭酸カルシウム 100 重量部当たり 0.06 重量部加え、テーブル式アトライター型媒体攪拌ミルを用いて直径 1.5mm のガラスビーズ、充填率 170% 、周速 10m/秒 で湿式粉碎し、製造例-1で用いたナトリウム・ステアрил・ポリエチレンエーテル・スルホネートを用いた他は同様にして、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムの粉末を得た。またイオン伝導度は $320\mu\text{S}$ であった。

【0036】（実施例-1）

（1）MFRが 0.8g/10分 、融点が 164°C （DSCピーク温度）、結晶化度 67% のポリプロピレン（三菱化学（株）社製） 70 重量%、高密度ポリエチレン 5 重量%の混合物に前記製造例-1にて得られた平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを 22 重量%を配合〔イ〕し、 270°C に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置にて 50°C まで冷却して無延伸シートを得た。このシートを 135°C に加熱した後縦方向に 5 倍延伸した。

【0037】（2）MFRが 2g/10分 のポリプロピレン（三菱化学社製） 40 重量%と前記製造例-1にて得られた平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを 60 重量%を配合〔ロ〕し、押出機にて 270°C で熔融混練させた後、前記（1）の項にて製造して得られた 5 倍延伸シートの両面に 2 台の押出機を用いて積層した。

【0038】この 3 層構造の積層シートを 155°C の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に 8 倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機（株）製放電処理機を用いて 50w/m^2 ・分のコロナ処理を行って、

3 層構造の延伸フィルムを得た。この 3 層構造の延伸フィルムの各層（〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕）の厚みは、 $20\mu\text{m}/60\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ でベック平滑度 800 秒、密度 0.78g/cm^3 、空孔率 35% 、不透明度 93% であった。

【0039】（比較例-1）

（1）MFRが 0.8g/10分 、融点が 164°C （DSCピーク温度）、結晶化度 67% のポリプロピレン（三菱化学社製） 70 重量%、高密度ポリエチレン 8 重量%の混合物に、平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ の乾式粉碎されたイオン伝導度が $63\mu\text{S}$ を示す炭酸カルシウム〔白石カルシウム（株）製〕を 22 重量%を配合〔イ〕し、 270°C に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置により 50°C まで冷却して、無延伸シートを得た。このシートを 135°C に加熱した後、縦方向に 5 倍延伸した。

【0040】（2）MFRが 2g/10分 のポリプロピレン（三菱化学社製） 40 重量%と平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ の乾式粉碎された重質炭酸カルシウム〔白石カルシウム（株）製〕を 60 重量%を配合〔ロ〕し、押出機にて 270°C で熔融混練させた後、（1）の項にて製造して、得られた 5 倍延伸シートの両面に 2 台の押出機を用いて積層した。この 3 層構造の積層シートを 155°C の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に 8 倍の延伸フィルムを得た。次いで春日電機（株）製放電処理機を用いて 50w/m^2 ・分のコロナ処理を行って、 3 層構造の延伸フィルムを得た。この 3 層構造の延伸フィルムの各層（〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕）の厚みは、 $20\mu\text{m}/60\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ でベック平滑度 450 秒、密度 0.70g/cm^3 、空孔率 41% 、不透明度 93% であった。

【0041】（比較例-2）

（1）MFRが 0.8g/10分 、融点が 164°C （DSCピーク温度）、結晶化度 67% のポリプロピレン（三菱化学社製） 70 重量%、高密度ポリエチレン 8 重量%の混合物に、平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ の合成されたイオン伝導度が $89\mu\text{S}$ を示す軽質炭酸カルシウム（白石カルシウム社製）を 22 重量%を配合〔イ〕し、 270°C に設定した押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出し、冷却装置により 50°C まで冷却して、無延伸シートを得た。このシートを 135°C に加熱した後、縦方向に 5 倍延伸した。

【0042】（2）MFRが 2g/10分 のポリプロピレン〔三菱化学（株）製〕 40 重量%と平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ の合成された軽質炭酸カルシウム（白石カルシウム社製）を 60 重量%を配合〔ロ〕し、押出機にて 270°C で熔融混練させた後、（1）の項にて製造して得られた 5 倍延伸シートの両面に 2 台の押出機を用いて積層した。この 3 層構造の積層シートを 155°C の温度に加熱した後、テンター延伸機を用いて横方向に 8 倍の延

伸フィルムを得た。次いで春日電機（株）製放電処理機を用いて 50 w/m^2 ・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層（〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕）の厚みは、 $20\text{ }\mu\text{m}/60\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0043】（実施例-2～8）実施例-1の各層の配合〔イ〕、〔ロ〕を表-1記載のものに変更した以外は実施例-1に記載の方法と同様の方法で積層延伸フィルムを得た。

【0044】（実施例-9）MFRが $2\text{ g}/10\text{ 分}$ 、融点が 164°C （DSCピーク温度）、結晶化度87%のポリプロピレン（三菱化学社製）70重量%、高密度ポリエチレン8重量%の混合物に、前記製造例-4にて得られた平均粒子径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを22重量%配合した物を〔イ〕とし、MFRが $20\text{ g}/10\text{ 分}$ のポリプロピレン（三菱化学社製）40重量%と前記製造例-4にて得られた平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを60重量%配合した物を〔ロ〕とし、これらを別々に押出機にて 270°C で熔融混練し、配合物

〔イ〕が中心層に、配合物〔ロ〕がその両側になる様に積層して共押出し、冷却装置により冷却して無延伸の3層構造のシートを得た。

【0045】次いでこのシートを 135°C に加熱した後、縦方向に5倍延伸した1軸延伸フィルムを得た。更にこのフィルム表面に春日電機（株）製放電処理機を用いて 50 w/m^2 ・分のコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層（〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕）の厚みは、 $20\text{ }\mu\text{m}/60\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ で、バック平滑度950秒、密度 0.85 g/cm^3 、空孔率29%、不透明度93%であった。

【0046】（実施例-10）実施例-9の配合及び層構造〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕は、同条件で各層の厚みを変更した他は実施例-9と同方法で3層構造の1軸延伸シートを得た。次いで、 155°C に加熱したテンター延伸機を用いて横方向に8倍の延伸を行って3層構造の2

軸延伸フィルムを得た。更にこのフィルム表面に春日電機（株）製放電処理機を用いて 50 w/m^2 ・分きコロナ処理を行って、3層構造の延伸フィルムを得た。この3層構造の延伸フィルムの各層（〔ロ〕／〔イ〕／〔ロ〕）の厚みは、 $15\text{ }\mu\text{m}/50\text{ }\mu\text{m}/15\text{ }\mu\text{m}$ でバック平滑度2000秒、密度 0.70 g/cm^3 、空孔率42%であった。

【0047】（比較例-3～4）実施例-9の記載の方法に於いて配合物〔イ〕、〔ロ〕を表-2に記載のものに変更した以外は、実施例-9記載の方法と同様の方法にて積層延伸フィルムを得た。

【0048】（比較例-5～6）実施例-10記載の方法において配合物〔イ〕、〔ロ〕を表-2に記載のものに変更した以外は、実施例-10に記載の方法と同様の方法にて積層延伸フィルムを得た。

【0049】実施例-1～10及び比較例-1～6で得た延伸フィルムの表面に、キャノン（株）の水性インクジェットプリンター（商品名：BJC-410C）を用い、専用インク（BCI-21）のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのカラー印刷を施し、インクを乾燥した時間を調べたところ、表-1に示す乾燥時間であった。次いで、印字された延伸フィルムの一部に、ニチバン（株）製粘着テープ「セロテープ」（商品名）を印字面上に強く接着させ、次いで接着面に沿ってすばやく粘着テープを剥離し、合成紙面上のインクの残存率は表-1に示す通りであった。水性接着剤の乾燥性の評価は下法によって実施した。実施例及び比較例で得られた延伸フィルムを縦8cm、横8cmに断裁し、その表面に澱粉系接着剤〔常磐化学工業（株）製：トキワノール600（固形分33%）（商品名）〕をアプリーケーターを用いて $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに均一に塗布し、塗布した面の水分が浸透して光沢感が無くなる迄の時間を乾燥時間とした。

【0050】

【表1】

【0051】

表 - 1

	配合物 (イ)				配合物 (ロ)			水性インクジェットインキ乾燥時間 (秒)				インキ 残存率 (%)	水性接 着剤乾 燥時間 (分)	層の延伸 構成
	配合量 (重量%)				配合量 (重量%)			キ乾燥時間						
	PP	PE	炭酸カルシウム	粒 径 (μm)	PP	炭酸カルシウム	粒 径 (μm)	イエ ロー	マゼ ンタ	シア ン	ブラ ック			
実施例-1	70	8	22 製造例-1	1.5	40	60 製造例-1	1.5	3	4	4	8	95	10	1軸 2軸 1軸
" -2	70	8	22 製造例-2	1.5	40	60 製造例-2	1.5	2	2	2	5	95	5	
-3	70	8	22 製造例-3	1.5	40	60 製造例-3	1.5	4	6	6	10	90	15	
-4	70	8	22 製造例-4	1.0	40	60 製造例-4	1.0	4	5	5	8	95	10	
-5	70	8	22 製造例-5	0.4	40	60 製造例-5	0.4	5	6	6	10	90	20	
-6	70	8	22 製造例-6	1.5	40	60 製造例-6	1.5	3	3	4	6	95	10	
-7	65	8	27 製造例-4	1.0	60	40 製造例-4	1.0	5	8	8	12	90	25	
-8	60	8	32 製造例-4	1.0	30	70 製造例-4	1.0	2	3	3	5	100	5	
比較例-1	70	8	22 乾式炭加*	1.5	40	60 乾式炭加	1.5	100<	100<	100<	100<	20	60<	
" -2	70	8	22 軽質炭加**	0.15	40	60 軽質炭加	0.15	100<	100<	100<	100<	40	60<	

【表2】

PP: ポリプロピレン単体重合体 PE: 高密度ポリエチレン

* 白石カルシウム (株) 製 乾式粉碎炭酸カルシウム

** 白石工業 (株) 製 軽質炭酸カルシウム

表 - 2

	配合物 (イ)				配合物 (ロ)				水性インクジェットインキ乾燥時間				インキ 残存率 (%)	水性接 着剤乾 燥時間 (分)	層の延伸 構成
	配合量 (重量%)				配合量 (重量%)				(秒)						
	PP	PE	炭酸カルシウム	粒 径 (μm)	PP	炭酸カルシウム	粒 径 (μm)	イエ ロー	マゼ ンタ	シア ン	ブラ ック				
実施例-9	70	8	22 製造例-4	1.0	40	60 製造例-4	1.0	3	4	4	6	90	3	3層1軸	
“ -10	70	8	22 製造例-4	1.0	40	60 製造例-4	1.0	2	2	2	5	95	5	3層2軸	
比較例-3	70	8	22 乾式炭加*	1.5	40	60 乾式炭加	1.5	100<	100<	100<	100<	30	60<	3層1軸	
“ -4	70	8	22 軽質炭加**	0.15	40	60 軽質炭加	0.15	100<	100<	100<	100<	60	60<		
“ -5	70	8	22 乾式炭加*	1.5	40	60 乾式炭加	1.5	100<	100<	100<	100<	40	60<	3層2軸	
“ -6	70	8	22 軽質炭加**	0.15	40	60 軽質炭加	0.15	100<	100<	100<	100<	70	60<		

* 白石カルシウム (株) 製 乾式粉碎炭酸カルシウム
** 白石工業 (株) 製 軽質炭酸カルシウム

【0052】

【発明の効果】本発明により、表面に親水性を持った微細な炭酸カルシウム粒子が突出するとともに、この炭酸カルシウムの粒子を核として微細な亀裂が多数作り出さ

れることにより、水性インクや水性接着剤の吸水性が向上し、乾燥性が早く、かつ印字適性にも優れる延伸樹脂フィルム（合成紙）が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
// C 0 8 J 5/18
 B 2 9 K 23:00
 105:04

識別記号
C E S

F I
C 0 8 J 5/18 C E S